

MODIFICACIÓN DE CASCARILLA DE ARROZ PARA MEJORAR SU INTERFASE EN MATERIALES COMPUESTOS CON POLIPROPILENO ISOTÁCTICO

E. Guilbert-García¹, R. Salgado-Delgado^{1*}, E. García-Hernández¹, E. Rubio-Rosas², J. Reyes-Reyes¹, R. Salgado-Rodríguez³, A. Álvarez-Castillo¹

1 División de Estudios de Posgrado e Investigación/ Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Zacatepec Calzada Tecnológico No. 27, Col. Centro, C.P. 62780, A.P. 45, Zacatepec, Morelos, México.
renesalgado@hotmail.com*

2 Centro Universitario de Vinculación de la BUAP, Calle 29 Oriente No. 601-1, Col. Ladrillera de Benítez Puebla, Puebla, México,

3 Materials Research Laboratory, University of California, Santa Barbara CA 93106, USA.

Resumen- Se realizó la modificación de cascarilla de arroz, mallas 20, 30, 40 y 60, mediante un tratamiento alcalino y acoplamiento de silanos; con y sin tratamiento alcalino previo. La cascarilla fue caracterizada por FTIR, TGA, SEM y una prueba cualitativa en un sistema agua-tolueno. Se verificó por FTIR la modificación química de la cascarilla. Los resultados de TGA y la prueba cualitativa indicaron que las cascarillas silanizadas disminuyeron su carácter hidrofílico e incrementaron su estabilidad térmica. Por SEM se pudo apreciar que la cascarilla de malla 60 tiene una geometría regular en forma de fibra corta. Se obtuvieron probetas en base a la norma ASTM D-1708, mediante un proceso de inyección, utilizando una relación en peso de 30% cascarilla/70% pp. La prueba de esfuerzo a la tensión indicó que los mejores resultados por malla fueron 20Al-TCVS, 30Al-TCVS, 40-DCDMS y 60Al, obteniendo una mejora porcentual de 14, 9, 23.5 y 45% respectivamente. Mediante la prueba de análisis del ángulo de contacto se determinó que el material con menor carácter hidrofílico fue el formulado con la cascarilla 60Al, ya que la cascarilla tuvo un mejor recubrimiento de polipropileno y que junto con su morfología en forma de fibra corta propiciaron los mejores resultados.

I. Introducción.

La elaboración de materiales compuestos obtenidos de fibras naturales y matrices termoplásticas es de gran interés debido al importante reto por mejorar la unión interfacial entre ambos componentes y como consecuencia obtener mejores propiedades mecánicas en estos materiales. La pobre compatibilidad entre estos componentes es debido a la naturaleza hidrofílica de las fibras y al carácter hidrofóbico de los termoplásticos. Karnani R. *et al.*⁽¹⁾ estudiaron la modificación química del polipropileno isotáctico para mejorar su unión interfacial con fibras de kenaf. Por su parte, Toro P. *et al.*⁽²⁾ utilizaron polipropileno injertado con monometil itaconato para generar materiales compuestos reforzados con 10, 30 y 50% en peso de cascarilla de arroz, encontrando que la resistencia al esfuerzo de tensión aumentó conforme aumentaba el porcentaje de cascarilla. Por otro lado, Han-Seung *et al.*⁽³⁾ reportaron que en un material compuesto de polipropileno y harina de cáscara de arroz, en donde no se modificó ninguno de los dos componentes, se obtuvo una menor resistencia al esfuerzo de tensión conforme aumenta el porcentaje de refuerzo, debido a la poca afinidad entre el PP y la fibra de cáscara de arroz.

II. Sección Experimental.

II.1. Materiales.

Polipropileno isotáctico adquirido de Aldrich Chemical Company Inc., Triclorovinilsilano al 97% de pureza de Aldrich, Dicloro-dimetil-silano al 99% de pureza de Dow Corning, Cascarilla de arroz de la Arrocería San José, Jojutla, Mor., variedad Morelos (A70) (mallas 20, 30, 40 y 60)⁽⁴⁾, Hidróxido de sodio de J.T. Baker, Etanol anhidro, Ácido Clorhídrico y Agua destilada.

II.2. Modificaciones efectuadas a la Cascarilla de Arroz.

En la Tabla 1 se muestran los diferentes tratamientos efectuados a las mallas 20, 30, 40 y 60 de la cascarilla de arroz.

Tabla 1. Tratamientos efectuados a la cascarilla de arroz.

Tratamiento	Claves (ej. para la malla 20)	Descripción
Natural	20	Cascarilla malla 20, lavada con agua destilada
Alcalino	20Al	Cascarilla malla 20, tratada con NaOH 0.5N a T _{amb}
Silanización con Diclorodimetilsilano	20-DCDS	Cascarilla Natural malla 20, silanizada con Diclorodimetilsilano
	20Al-DCDS	Cascarilla Alcalina malla 20, silanizada con Diclorodimetilsilano
Silanización con Triclorovinilsilano	20-TCVS	Cascarilla Natural malla 20, silanizada con Triclorovinilsilano
	20Al-TCVS	Cascarilla Alcalina malla 20, silanizada con Triclorovinilsilano

II.3. Elaboración de probetas para la prueba de tensión.

Se elaboraron probetas de acuerdo con las norma ASTM D-1708, mediante un proceso de inyección mezclando una proporción en peso de 30% cascarilla/70% polipropileno isotáctico.

II.4. Caracterización de la cascarilla.

La cascarilla fue caracterizada mediante FTIR, TGA, SEM y mediante un análisis cualitativo del carácter hidrofóbico de la fibra utilizando un sistema agua-tolueno.

II.5. Caracterización de los materiales compuestos.

Se caracterizó el carácter hidrofílico de los materiales compuestos mediante la evaluación del ángulo de contacto. Se evaluó la propiedad mecánica de tensión de acuerdo con la norma ASTM D-1708 y se analizó el modo de falla mediante SEM.

III. Resultados y Discusión.

III.1. Análisis FTIR de la cascarilla

El análisis de FTIR se realizó para confirmar la modificación química de la cascarilla de arroz. Se corroboró la eliminación de lignina con el tratamiento alcalino al disminuir la intensidad de la señal a $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$. Así mismo, se corroboró el acoplamiento de los silanos en la cascarilla al observar un ensanchamiento en la señal comprendida entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la contribución de los enlaces Si-O-Si y C-O-Si.

III.2. Análisis Termogravimétrico de la cascarilla.

Los resultados de TGA mostraron que la cascarilla tratada alcalinamente incrementó su carácter hidrofílico respecto a la cascarilla natural, mientras que las cascarillas silanizadas incrementaron su carácter hidrofóbico, así como su estabilidad térmica, lo cual está de acuerdo con lo reportado para otras fibras naturales con estos tratamientos⁽⁵⁾.

III.3. Análisis SEM de la cascarilla.

En las micrografías obtenidas no se aprecian cambios sustanciales en la morfología superficial de la cascarilla, sin embargo se pudo observar en la cascarilla con tratamiento alcalino un incremento de área superficial, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura. Se pudo observar también que la

morfología de la cascarilla de las mallas 20, 30 y 40 era muy irregular (Ver Fig. 1), mientras que la cascarilla de la malla 60 tenía una forma regular de fibra corta.

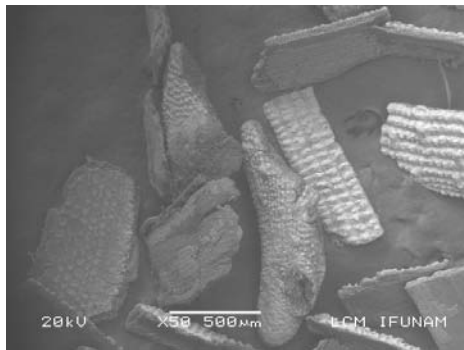


Figura 1. SEM de la cascarilla malla 20, que muestra la morfología irregular, lo cual fue característico también para las mallas 30 y 40.

III.4. Prueba cualitativa del carácter hidrofóbico de la cascarilla en un sistema agua-tolueno.

En la Figura 2 se observan los resultados de la prueba de afinidad en un sistema agua-tolueno que se realizó a las muestras 20, 20-DCDMS y 20-TCVS, se aprecia que aquellas muestras de cascarilla que fueron silanizadas incrementaron su carácter hidrofóbico ya que permanecieron en la fase tolueno, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por TGA.

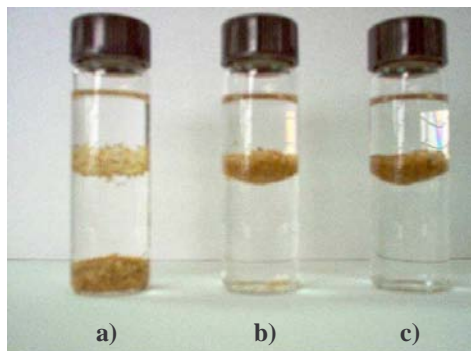


Figura 2. Prueba de afinidad en agua y tolueno para las muestras:

- a) 20
- b) 20-DCDMS,
- c) 20-TCVS.

III.5. SEM de las probetas fracturadas

En la Figura 3, se observan las fracturas de las probetas formuladas con cascarilla natural malla 60 (60) y cascarilla alcalina malla 60 silanizada con DCDS (60Al-DCDS), evaluadas a esfuerzo de tensión. Se puede observar que en el material reforzado con la cascarilla natural (Figura 3a) hay cavidades que alojaron cascarilla, lo que parece indicar que el modo de falla ocurrió por “pull-out”, esto fue debido a la pobre mojabilidad de la cascarilla por el polipropileno. Por otro lado, en la Figura 3b) se puede apreciar que existe un ligero desgarramiento de la cascarilla provocado por una mejor interacción entre la cascarilla y el polipropileno.

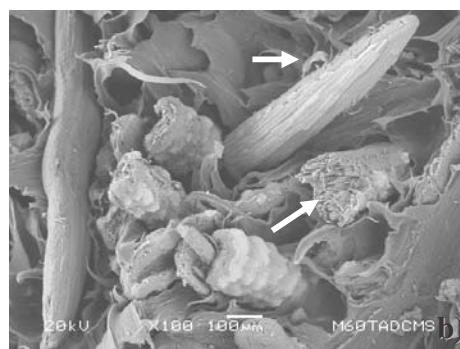
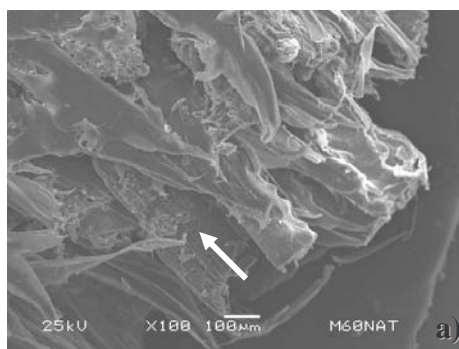


Figura 3. SEM de la fractura de a) 60/pp y b) 60Al-DCDS/pp.

III.6. Prueba de resistencia al esfuerzo de tensión

Los mejores resultados de esfuerzo a la tensión de los materiales formulados con cascarilla natural se obtuvieron con la malla 60, obteniendo una mejora de aproximadamente 5% con respecto a la malla 20. En la Tabla 2 se muestran los mejores tratamientos para cada malla, así como el porcentaje de mejora respecto al material reforzado con cascarilla natural. Se observa que el material que presentó una mejor respuesta a la tensión fue el de malla 60 con tratamiento alcalino (60Al), obteniéndose una mejora de un 45% con respecto al material reforzado con cascarilla natural malla 60.

Tabla 2. % de mejora en la respuesta a tensión de los mejores tratamientos de cada malla.

Mejor tratamiento de cada malla	% de mejora respecto a su malla natural
20Al-TCVS	14
30Al-TCVS	9
40-DCDMS	23.5
60Al	45

III.7. Ángulo de contacto

En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de los ángulos de contacto formados por los materiales reforzados con cascarilla de malla 60 y una microgota de agua. Se observa que el material que presenta un comportamiento más hidrofóbico es el material reforzado con cascarilla alcalina, lo cual está de acuerdo con los resultados de tensión, ya que esto indica que la cascarilla de arroz fue muy bien humectada por la matriz de pp, lo cual inhibe la interacción de la cascarilla con el agua.

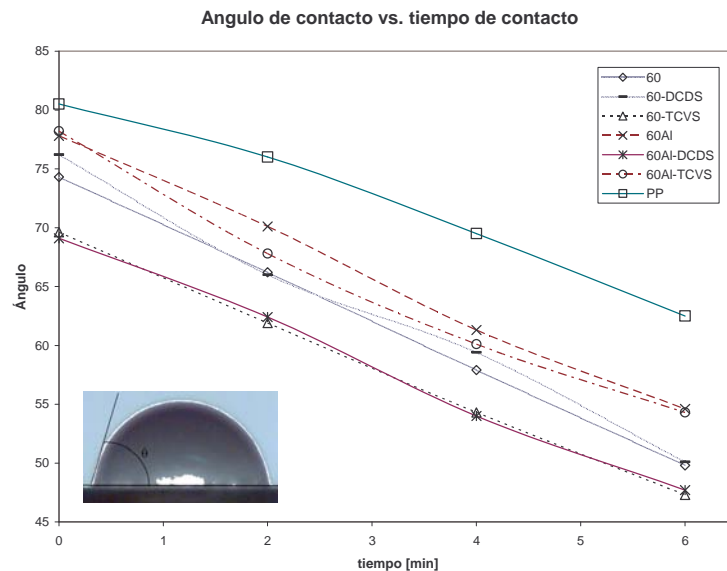


Figura 4. Resultados de la evaluación del ángulo de contacto formado entre los materiales compuestos y una microgota de agua con respecto al tiempo.

IV. Conclusiones.

Existen mejoras en la respuesta al esfuerzo de tensión en los materiales formulados con cascarilla modificada respecto a aquellas que no se sometieron a ningún tratamiento, los mejores tratamientos para cada malla fueron 20Al-TCVS, 30Al-TCVS, 40-DCDMS y 60Al, obteniendo una mejora porcentual de 14, 9, 23.5 y 45% respectivamente.

Los materiales que obtuvieron la mejor respuesta a la tensión fueron los reforzados con cascarilla alcalina malla 60 (60Al), esto se debe principalmente a que el tratamiento alcalino promovió un amarre mecánico bueno, propiciado por una buena impregnación del pp en la superficie de la fibra, lo cual fue corroborado por los resultados obtenidos en las evaluaciones de ángulo de contacto.

Respecto a los resultados de respuesta al esfuerzo de tensión para la cascarilla sin tratamiento, el mejor resultado fue también para la malla 60, esto puede ser debido principalmente a que esta cascarilla tiene una forma regular en forma de fibras cortas, a diferencia de las mallas 20, 30 y 40 que tienen una forma geométrica bastante irregular, según se observó en los resultados obtenidos por SEM.

Se pudo observar por medio del análisis termogravimétrico que hubo disminución del carácter hidrofílico de las muestras silanizadas. Esto se pudo observar también en el experimento de afinidad en agua y tolueno.

De acuerdo con los resultados obtenidos por la prueba de análisis de ángulo de contacto, los materiales reforzados con cascarilla 60Al, son los que presentan un carácter más hidrofóbico, por lo que se concluye que la cascarilla de este tratamiento fue muy bien humectada por la matriz de polipropileno, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en la prueba de esfuerzo a tensión.

V. Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo del Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses y Dr. Rodrigo Velásquez Castillo del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada-UNAM, Querétaro, Qro., por las facilidades otorgadas en la evaluación de los materiales compuestos. El primer autor agradece a CoSNET-DGEST por la beca otorgada para sus estudios de maestría. Se agradece el apoyo económico del CoSNET-DGEST en el proyecto 65.04-P

VI. Referencias.

1. R. Karnani, M. Krishnan, R. Narayan, *Polym. Eng. & Sci.*, 1997, 37 (2), 476.
2. P. Toro, R. Quijada, O. Murillo, M. Yazdani-Pedram, *Polym. Inter.*, 2005, 54, 730.
3. Y. Han-Seung, K. Hyun-Joong, S. Jungil, P. Hee-Jun, L. Bum-Jae, H. Taek-Sung, *Comp. Stru.*, 2004, 63, 305.
4. R. Salgado-Delgado, S. Vasquez, E. Garcia, R. Lopez-Castanares, A. Alvarez-Castillo, VM Castaño, E. Martinez, V.M., *Adv. Comp. Let.*, 2002, 11 (4), 167.
5. E. García-Hernández, A. Licea-Claveríe, A. Zizumbo, A. Alvarez-Castillo, P.J. Herrera-Franco, *Polym. Comp.*, 2004, 25 (2), 134.